

Corrigé exercice 26

DIAGRAMME POTENTIEL-PH DE L'URANIUM

Dans tout l'exercice, on note $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ la concentration unitaire, $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ la constante prélogarithmique de la formule de Nernst à 25°C et $K_e = 10^{-14}$ le produit ionique de l'eau à cette température.

1) On détermine le nombre d'oxydation de l'uranium dans les sept espèces évoquées par l'énoncé :

n.o.		pH
+VI	$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq})$ / $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$	
+IV	$\text{U}^{4+}(\text{aq})$ / $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})$	
+III	$\text{U}^{3+}(\text{aq})$ / $\text{U}(\text{OH})_3(\text{s})$	
0	$\text{U}(\text{s})$	

Les différents précipités $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})$ et $\text{U}(\text{OH})_3(\text{s})$ sont des donneurs de l'ion HO^- , face au cation correspondant, ils existent donc a priori aux pH élevés.

Le domaine ⑥ correspond au potentiel le plus bas, donc à l'espèce de n.o. le plus faible : il s'agit de l'uranium métallique $\text{U}(\text{s})$.

Les domaines ① et ② sont ceux de potentiel le plus élevé. On y trouve donc les espèces les plus oxydées de l'uranium, de n.o. +VI : $\text{UO}_2^{2+}(\text{aq})$ pour ① et $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$ pour ②.

On remarque ensuite qu'aux pH les plus faibles, deux domaines, ③ et ⑤, apparaissent, ③ correspondant au potentiel le plus élevé. Comme il ne reste plus que deux n.o., on en déduit que ③ est une espèce de n.o. +IV et ⑤ une espèce de n.o. +III.

Comme la frontière est horizontale entre ⑤ et ⑥, on en déduit que ⑤ est le domaine d'une espèce de n.o. +III formant avec $\text{U}(\text{s})$ un couple Ox/Red n'échangeant par de H^+ (ni HO^-) dans la demi-équation électronique. Donc ⑤ correspond à $\text{U}^{3+}(\text{aq})$ (on a bien : $\text{U}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- = \text{U}(\text{s})$, alors que : $\text{U}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3e^- + 3\text{H}^+(\text{aq}) = \text{U}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\ell)$).

Enfin, ③ et ④, séparés d'une frontière verticale, sont les domaines des deux espèces de n.o. +IV, respectivement $\text{U}^{4+}(\text{aq})$ et $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})$.

En conclusion, les domaines sont attribués ainsi :

①	$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq})$
②	$\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$
③	$\text{U}^{4+}(\text{aq})$
④	$\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})$
⑤	$\text{U}^{3+}(\text{aq})$
⑥	$\text{U}(\text{s})$

On remarque que l'espèce $\text{U}(\text{OH})_3(\text{s})$ n'a pas de domaine de stabilité. Les espèces de n.o. +III de l'uranium se dismutent en milieu basique (voir question 7).

2) L'énoncé fournit les potentiels standard des couples $\text{U}^{4+}(\text{aq})/\text{U}(\text{s})$ et $\text{U}^{4+}(\text{aq})/\text{U}^{3+}(\text{aq})$, de demi-équations électroniques respectives $\text{U}^{4+}(\text{aq}) + 4e^- = \text{U}(\text{s})$ et $\text{U}^{4+}(\text{aq}) + e^- = \text{U}^{3+}(\text{aq})$.

Le couple $\text{U}^{3+}(\text{aq})/\text{U}(\text{s})$ est nécessairement lié aux deux précédents, puisque sa demi-équation

électronique $U_{(aq)}^{3+} + 3e^- = U_{(s)}$ est la différence des deux précédentes.

Pour relier les potentiels standard, on exprime donc l'unicité du potentiel de Nernst, dans un système où les trois espèces $U_{(aq)}^{4+}$, $U_{(aq)}^{3+}$ et $U_{(s)}$ seraient présentes à l'équilibre. On aurait alors :

$$E = E^\circ(U_{(aq)}^{4+}/U_{(s)}) + \frac{e^\circ}{4} \log \frac{[U_{(aq)}^{4+}]}{c^\circ}$$

$$E = E^\circ(U_{(aq)}^{4+}/U_{(aq)}^{3+}) + e^\circ \log \frac{[U_{(aq)}^{4+}]}{[U_{(aq)}^{3+}]}$$

$$E = E^\circ(U_{(aq)}^{3+}/U_{(s)}) + \frac{e^\circ}{3} \log \frac{[U_{(aq)}^{3+}]}{c^\circ}$$

En multipliant la première égalité par 4 et en soustrayant la deuxième, on trouve :

$$3E = 4E^\circ(U_{(aq)}^{4+}/U_{(s)}) - E^\circ(U_{(aq)}^{4+}/U_{(aq)}^{3+}) + e^\circ \log \frac{[U_{(aq)}^{3+}]}{c^\circ}$$

En identifiant avec la troisième égalité multipliée par 3, on trouve :

$$3E^\circ(U_{(aq)}^{3+}/U_{(s)}) = 4E^\circ(U_{(aq)}^{4+}/U_{(s)}) - E^\circ(U_{(aq)}^{4+}/U_{(aq)}^{3+})$$

Finalement :

$$E^\circ(U_{(aq)}^{3+}/U_{(s)}) = \frac{4E^\circ(U_{(aq)}^{4+}/U_{(s)}) - E^\circ(U_{(aq)}^{4+}/U_{(aq)}^{3+})}{3} = -1,81 \text{ V}$$

La frontière ⑤/⑥ du diagramme s'établit en appliquant la formule de Nernst $E = E^\circ(U_{(aq)}^{3+}/U_{(s)}) + \frac{e^\circ}{3} \log \frac{[U_{(aq)}^{3+}]}{c^\circ}$, valable dans le domaine ⑥, et en exprimant qu'à la frontière d'existence de $U_{(s)}$, $U_{(aq)}^{3+}$ atteint la concentration de tracé $C_T = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = c^\circ$. On trouve donc $E_{fr\text{⑤/⑥}} = E^\circ(U_{(aq)}^{3+}/U_{(s)}) = -1,81 \text{ V}$, qui est bien la valeur lue sur le diagramme.

3) Dans le domaine ②, la présence du précipité $UO_2(OH)_{2(s)}$ permet d'exprimer le produit de solubilité K_{s3} (constante d'équilibre de $UO_2(OH)_{2(s)} = UO_2^{2+}(aq) + 2HO_{(aq)}^-$) par :

$$K_{s3} = \frac{[UO_2^{2+}(aq)][HO_{(aq)}^-]^2}{(c^\circ)^3} = \frac{[UO_2^{2+}(aq)]K_e^2 c^\circ}{[H_{(aq)}^+]^2}$$

À la frontière entre ① et ②, qui est la frontière d'existence de $UO_2(OH)_{2(s)}$, la concentration $[UO_2^{2+}(aq)]$ atteint la concentration de tracé $C_T = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc :

$$K_{s3} = \frac{C_T K_e^2 c^\circ}{[H_{(aq)}^+]^2_{fr\text{①/②}}}$$

On en déduit :

$$pH_{fr\text{①/②}} = pK_e - \frac{1}{2}pK_{s3} - \frac{1}{2} \log \frac{C_T}{c^\circ} = 2,0$$

On retrouve bien la valeur lue sur le diagramme.

4) La frontière ④/⑤ traduit l'existence simultanée de $U(OH)_{4(s)}$ et de $U_{(s)}$, c'est-à-dire la validité de la loi de Nernst appliquée au couple $U(OH)_{4(s)}/U_{(s)}$, de demi-équation électronique : $U(OH)_{4(s)} + 4e^- + 4H_{(aq)}^+ = U_{(s)} + 4H_2O_{(l)}$:

$$E_{fr\textcircled{4}/\textcircled{6}} = E^\circ(\text{U}(\text{OH})_{4(s)}/\text{U}_{(s)}) + \frac{e^\circ}{4} \log \frac{[\text{H}_{(aq)}^+]^4}{(c^\circ)^4} = E^\circ - e^\circ \cdot \text{pH}$$

La frontière **4/6** a pour pente $-e^\circ = -0,06 \text{ V}$ par unité de pH.

La frontière **1/4** correspond au couple $\text{UO}_2^{2+}_{(aq)}/\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$, de demi-équation électronique : $\text{UO}_2^{2+}_{(aq)} + 2e^- + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{U}(\text{OH})_{4(s)}$. On constate que cette équation ne fait apparaître ni H^+ ni HO^- . Le potentiel caractérisant la frontière de ce couple ne peut donc dépendre du pH.

La frontière **1/4** est horizontale.

On constate bien la présence d'un petit segment horizontal sur le diagramme séparant les domaines **1** et **4**.

5) L'eau est stable entre les droites en pointillés. On constate que le domaine de stabilité de l'uranium métallique (domaine **6**) est disjoint de cette zone : l'uranium doit donc être oxydé par l'eau, et réduire celle-ci en dihydrogène gazeux.

Le potentiel d'équilibre entre l'eau et le dihydrogène qui va se former correspond à la droite en pointillés inférieure.

Pour un pH inférieur à 1,8, il s'agit du domaine de stabilité **6**, c'est-à-dire de $\text{U}_{(aq)}^{4+}$.

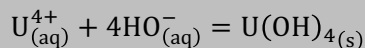
Pour un pH supérieur à 1,8, il s'agit du domaine de stabilité **4**, c'est-à-dire $\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$.

L'uranium est instable en solution aqueuse.
 À pH < 1,8, il est oxydé en $\text{U}_{(aq)}^{4+}$.
 À pH > 1,8, il est oxydé en $\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$.

Rappel : ce ne sont que des prévisions thermodynamiques. Nous n'avons ici aucune information sur la cinétique de cette corrosion. On néglige les réactions avec l'eau dans les questions suivantes.

6) En partant du domaine **6** et en ajoutant de la soude, on constate que lorsque l'on atteint un pH de 1,8, soit la frontière du domaine **4**, le précipité $\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$ commence à se former.

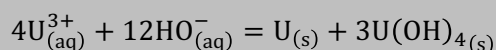
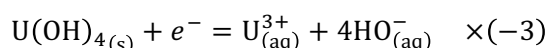
Au fur et à mesure qu'on ajoute de la soude, la réaction de **précipitation de $\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$** a lieu, selon :



Tant qu'il reste des ions $\text{U}_{(aq)}^{4+}$, les ions $\text{HO}_{(aq)}^-$ sont consommés par la réaction précédente, le pH reste proche de 1,8. Ensuite, le pH augmente au fur et à mesure qu'on ajoute de la soude.

7) On constate que $\text{U}_{(aq)}^{3+}$ est stable pratiquement jusqu'à un pH de 7 (domaine **5**). Mais en milieu basique, le n.o. +III de l'uranium n'a plus de domaine de stabilité. Il se produira donc une **dismutation** de $\text{U}_{(aq)}^{3+}$, produisant les deux espèces de n.o. immédiatement inférieure et supérieure à +III stables à ce pH, soit $\text{U}_{(s)}$ et $\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$.

Comme cette réaction se produit alors qu'on ajoute la soude, on utilise HO^- pour écrire l'équation symbolisant cette réaction de dismutation :



Le pH reste voisin de 7 tant qu'il reste des ions $\text{U}_{(aq)}^{3+}$, puis il se met à augmenter au fur et à mesure qu'on apporte la soude en excès. Notons que le potentiel est alors celui de la frontière **4/6**, car les deux solides $\text{U}_{(s)}$ et $\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$ sont alors présents.